

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002005

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-047915  
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.2.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 4 日

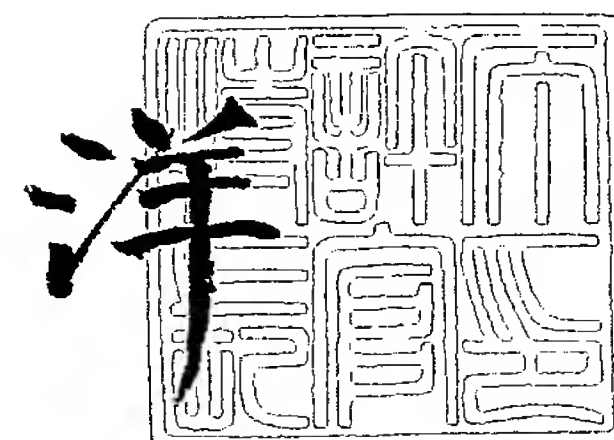
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 7 9 1 5  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 4 7 9 1 5 ]

出 願 人  
Applicant(s): ユニマテック株式会社

2 0 0 4 年 1 2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 19524  
【提出日】 平成16年 2月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07D305/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社  
                        内  
    【氏名】 池田 直  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社  
                        内  
    【氏名】 園井 竹比呂  
【特許出願人】  
    【識別番号】 502145313  
    【氏名又は名称】 ユニマテック株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100066005  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 吉田 俊夫  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100114351  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 吉田 和子  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 006231  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを製造するに際し、反応を一般式 $RfCOORf'$ （ここで、 $Rf$ は炭素数1～5のポリフルオロアルキル基であり、 $Rf'$ は水素原子または炭素数1～5のポリフルオロアルキル基である）で表わされたポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルの存在下で行うことを特徴とする2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。

## 【請求項 2】

一般式 $RfCOORf'$ で表わされるカルボン酸が $CF_3COOH$ である請求項 1 記載の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。

## 【請求項 3】

一般式 $RfCOORf'$ で表わされるカルボン酸エステルが $CF_3COOCH_2CF_2CF_3$ である請求項 1 記載の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。

## 【請求項 4】

一般式 $RfCOORf'$ で表わされるカルボン酸エステルが $CF_3COOCH_2CF_3$ である請求項 1 記載の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法に関する。さらに詳しくは、無水フッ化水素中でテトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを反応させて2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンは、フッ素オイル、含フッ素ゴムポリマー等の原料として有用な化合物である。例えば、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンはアルカリ金属フッ化物の存在下において容易に重合反応し、得られたポリエーテル重合体の水素部分をフッ素ガスによってフッ素化することにより、パーフルオロポリエーテル重合体であるフッ素オイルを得ることができる。また、アルカリ金属ハロゲン化合物と反応させることにより、含フッ素ゴムポリマーの原料となる一般式  $XCH_2CF_2COF$  ( $X: Cl, Br, I$ ) で表わされる2,2-ジフルオロプロピオン酸誘導体を得ることができる。

【0003】

このように有効な用途を有する2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンは、無水フッ化水素中でテトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを反応させることにより得られることが知られている。

【特許文献1】 特公平2-37904号公報

【0004】

また、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンは、テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒドとを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール  $CF_3CF_2CH_2OH$  を製造する際の副生成物として得られることも報告されているが、副生成物であるため少量しか得られず、工業的な原料としては使用できない。

【非特許文献1】 J. Org. Chem. 第28巻第492～4頁 (1963)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを製造するに際し、その反応収率を高めた方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かかる本発明の目的は、上記2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法において、反応を一般式  $RfCOORf'$  (ここで、 $Rf$  は炭素数1～5のポリフルオロアルキル基であり、 $Rf'$  は水素原子または炭素数1～5のポリフルオロアルキル基である) で表わされたポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルの存在下で行うことにより達成される。

【発明の効果】

【0007】

テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを製造するに際し、その反応をポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルの存在下で行うことにより、その反応収率を約2倍以上高め、約40%近くに迄高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造は、無水フッ化水素中にホルムアルデヒド発生源化合物およびポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエス

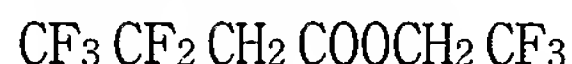
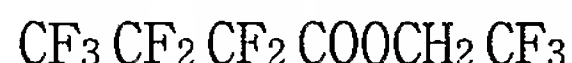
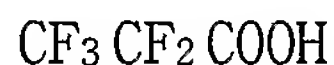
テルを仕込み、そこにテトラフルオロエチレンを導入することによって行われる。ホルムアルデヒド発生源化合物としては、ホルムアルデヒド自体を用いることができるが、ホルムアルデヒドは重合し易いなど取扱い上の困難性がみられるので、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の重合物が好んで用いられる。重合物からホルムアルデヒドを発生させる方法としては、酸分解、熱分解等の方法があるが、フッ化水素を反応系に用いているので、それによる酸分解法が一般に用いられる。

#### 【0009】

反応に使用される無水フッ化水素は、ホルムアルデヒド重合物を酸分解すると共に溶媒の役割をも兼ねているため、ホルムアルデヒド重合物のHCHO換算したモル数の1.0~20当量、好ましくは5~15当量の割合で用いられる。また、ポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルは、ホルムアルデヒド重合物のHCHO換算したモル数の約0.05~10当量、好ましくは約0.2~1.0当量の割合で用いられる。

#### 【0010】

前記一般式で表わされるポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルとしては、好ましくはトリフルオロ酢酸 $\text{CF}_3\text{COOH}$ 、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ が用いられるが、この他次のような化合物も用いられる。



#### 【0011】

反応は、始めに無水フッ化水素、ホルマリン重合物およびポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルを仕込んだ後に、テトラフルオロエチレンを導入することにより行われる。この反応は、常圧下でも加圧下でも行われるが、常圧の場合にはテトラフルオロエチレンが系外に排出され、テトラフルオロエチレンベースの収率を低下させるため、その流量を制限する必要がある、また反応に時間がかかるので、加圧条件下、一般には約0.1~2MPa程度の加圧条件下で行われる。

#### 【0012】

反応温度に関しては、それが低すぎると反応速度が遅くなり、また副生成物量も多くなって収率の低下を招き、一方高すぎると目的生成物が分解するなどして収率の低下を招くので、一般には約0~100℃、好ましくは約30~60℃の温度条件下で反応が行われることが適当である。

#### 【実施例】

#### 【0013】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0014】

##### 実施例 1

容量10Lのオートクレーブ中に、トリフルオロ酢酸800gおよびHCHO源としてのパラホルムアルデヒド500gを仕込み、攪拌しながら無水フッ化水素2.9kgを仕込んだ。その後加温し、内温が50℃になった時点で、テトラフルオロエチレン(TFE)を0.88MPaの圧力で導入した。TFEを仕込み始めると直ぐに内温が上昇し、オートクレーブ内の圧力が降下した。反応中、内圧を0.88MPaに保つように、絶えず圧縮機によりTFEの分添を行った。1.1kgのTEEを仕込んだ時点で分添を終了し、その後12時間エージングを行った。エージング終了後、内温50℃で内容物を-20℃の冷却トラップに留出させた後、アルカリによる中和および水

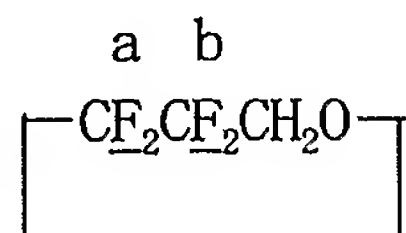


洗を行い、1130gの粗製物を得た。

【 0 0 1 5 】

この粗製物のNMR分析の結果、目的生成物である2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの含有率は51.7重量%であった。この粗製物を蒸留により精製すると、常圧にて沸点27~29℃の留分が592g(純度95%)得られ、これはTFE換算の収率として39.3%であった。

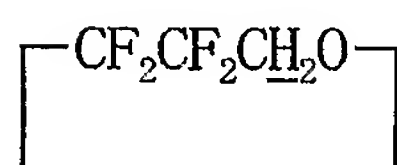
$^{19}\text{F}$ -NMR( $\text{CFCl}_3$ 基準) :



a      -78.4ppm

b      -118.0ppm

$^1\text{H}$ -NMR :



$\delta$       4.89ppm(ZH、t、J=10.2Hz)

【 0 0 1 6 】

実施例 2

実施例1において、トリフルオロ酢酸量を800gから400gに変更し、570g(純度93重量%)の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを得た。TFE換算の収率は、37.1%であった。

【 0 0 1 7 】

実施例 3

実施例1において、トリフルオロ酢酸の代りに、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ が800g用いられ、粗製物を960g(含有率55.6重量%)を得た。この粗製物を蒸留により精製すると、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタン524g(純度96%)が得られ、これはTFE換算の収率として35.2%であった。

【 0 0 1 8 】

実施例 4

実施例1において、トリフルオロ酢酸の代りに、2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ が800g用いられ、粗製物を982g(含有率56.8重量%)を得た。この粗製物を蒸留により精製すると、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタン540g(純度95%)が得られ、これはTFE換算の収率として35.9%であった。

【 0 0 1 9 】

比較例

実施例1において、トリフルオロ酢酸を用いなかった。279g(純度94重量%)の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンが得られ、TFE換算の収率は18.3%であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3-テトラフルオロオキセタンを製造するに際し、その反応収率を高めた方法を提供する。

【解決手段】 上記2,2,3,3-テトラフルオロオキセタンの製造法において、反応を一般式 $RfCOORf'$ （ここで、 $Rf$ は炭素数1～5のポリフルオロアルキル基であり、 $Rf'$ は水素原子または炭素数1～5のポリフルオロアルキル基である）で表わされたポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステル、好ましくは $CF_3COOH$ 、 $CF_3COOCH_2CF_2CF_3$ または $CF_3COOCH_2CF_3$ の存在下で行う。



特願 2 0 0 4 - 0 4 7 9 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 1 4 5 3 1 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 - 1 2 - 1 5

氏 名

ユニマテック株式会社